بررسی خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ نزن مارتنزیتی ۴۰۳ در محیط حاوی یون‌های برماید و یداید*

سهراب پهلوان[۱]	کیوان صفار[۲]	ایمان تاجی[۳]	محمد هادی مؤید[٤]	سحر ملازاده بیدختی[٥]

چکیده

در مطالعه‌ی حاضر، با استفاده از روش‌های پتانسیودینامیک و پتانسیواستاتیک، رفتار خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی ۴۰۳ در محلول‌های NaBr و NaI مورد بررسی قرار گرفته است. مشاهدات نشان داد که یون‌های هالید اثری دوسویه بر خوردگی حفره‌ای دارند. یون برماید به دلیل شعاع یونی کوچک‌تر در مرحله‌ی جوانه‌زنی حفرات ناپایدار مخرب‌تر ظاهر می‌شود به طوری که فرکانس وقوع حفرات ناپایدار بیش‌تری دارد. از طرفی یون یداید به دلیل پایین‌تر بودن اسیدیته‌ی HI در مرحله‌ی رشد و گسترش حفرات ناپایدار اثر بیش‌تری خواهد داشت. اما روی هم رفته یون برماید مخرب‌تر بوده و پتانسیل حفره‌دار شدن در محلول حاوی یون برماید پایین‌تر است.

واژه‌های کلیدی خوردگی حفره‌ای، یداید، برماید، حفرات ناپایدار، فولاد زنگ نزن مارتنزیتی

Investigation of the Pitting Corrosion Behavior of 403 Martensitic Stainless Steel in Bromide and Iodide Solutions

S. Pahlavan	K. Safar	I. Taji	M.H. Moayed	S. Mollazadeh Beidokhti

Abstract

In this study, the pitting corrosion behavior of 403 martensitic stainless steel was investigated in NaBr and NaI solutions, by using potentiodynamic and potentiostatic techniques. The observations showed that halide ions have a bilinear effect on the pitting corrosion. The bromide ion due to its smaller ionic radius is more active in the initiation step of metastable pits, so that it increases the frequency of occurrence of metastable pits. On the other hand, the iodide ion has a greater effect on the propagation step, due to the low acidity of HI. Altogether, the bromide ion is more aggressive than iodide and has a lower pitting potential.

Key Words Pitting Corrosion; Iodide; Bromide; Metastable pits; Martensitic stainless steel.

---

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹٤/۳/۱۸ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹٦/۷/۲٤ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) دانش آموخته کارشناسی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۳) دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(٤) نویسنده مسئول: استاد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد.

Email: mhmoayed@um.ac.ir

(٥) استادیار، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد.

DOI: 10.22067/ma.v0i29.47398

مقدمه

هنگامی که از فولادهای زنگ نزن سخن به میان می‌آید، منظور فولادهایی هستند که با حداقل ۱۲٪ کرم آلیاژ شده‌اند [1]. این فولادها به علت تشکیل لایه‌ای اکسیدی موسوم به لایه‌ی رویین بر روی سطح، مقاومت به خوردگی بالایی را از خود نشان می‌دهند. عموما فولادهای زنگ‌نزن به لحاظ ریزساختاری به پنج دسته‌ی فولادهای زنگ نزن آستنیتی، فریتی، مارتنزیتی، دوفازی و رسوب‌سخت‌شونده تقسیم می‌شوند [1،2]. امروزه گروه فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی به دلیل خواص مکانیکی مطلوب، کاربردهای بسیاری در صنعت پیدا کرده‌اند. از جمله کاربرد این دسته از فولادها، می‌توان به استفاده‌ی آن‌ها در دماهای بالا، صنایع پالایش و انتقال نفت و ابزارآلات و لوازم برش، ژنراتورهای بخار و پره‌ی توربین‌ها اشاره کرد. مهم‌ترین خواص فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی، استحکام بالا، سختی و چقرمگی مناسب در دماهای بالا و مقاومت به خوردگی و خزش است [1-3].

خوردگی حفره‌ای از خطرناک‌ترین انواع خوردگی است که معمولا در فولادهای زنگ نزن رخ می‌دهد. حفره‌دار شدن این فولادها در اثر شکست موضعی لایه‌ی رویین در نقاط ضعیف فیلم مانند آخال‌ها، مرزدانه‌ها و به طور کلی هر ناپیوستگی در این لایه و در حضور یون‌های مخرب اتفاق می‌افتد [4-8]. پس از شکست موضعی لایه‌ی رویین، فرآیند خوردگی با انحلال یون‌های فلزی زیرلایه و ورود آن‌ها به درون حفره ادامه می‌یابد. انحلال یون‌های فلزی، هیدرولیز شدن آب و در نتیجه اسیدی شدن محلول درون حفره را در پی دارد. از این رو غلظت پروتون‌ها در محلول حفره رفته‌رفته افزایش می‌یابد. در راستای خنثی شدن بار الکتریکی درون حفره، آنیون‌های مخرب نیز وارد حفره شده و شرایط مخرب آن تشدید می‌شود. بنابراین دو عامل روی خوردگی حفره‌ای مؤثر است؛ یکی جوانه‌زنی حفره و دیگری رشد و گسترش آن. آنیون‌های مخرب موجود در محلول هم در مرحله‌ی جوانه‌زنی و هم در مرحله‌ی رشد تأثیر به سزایی بر فرآیند حفره‌دار شدن دارند [9-12].

در مقالات، آنیون‌های مخرب متعددی برای آلیاژهای گوناگون گزارش شده‌اند؛ اما اغلب، در فولادهای زنگ نزن، حفره‌دار شدن در حضور آنیون‌هایی چون کلراید، برماید و یداید روی می‌دهد؛ گرچه، پژوهش‌های صورت گرفته درباره‌ی برماید و یداید نسبت به کلراید بسیار اندک است. بررسی‌های کانکو و آیزاکس [13] بر روی تغییرات پتانسیل خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ نزن فریتی حاوی مقادیر مختلف مولیبدن، در محلول‌های کلراید و برماید، بیان‌گر تأثیر مثبت مولیبدن در کاهش اثرات مخرب این دو یون بر حفره‌دار شدن این فولاد است. هر چند که این تأثیر مثبت در هر دو محلول یکسان نیست، بلکه در محلول کلراید بیش‌تر از برماید است. هم‌چنین مطالعات عبدالمجید و محمود [14] این موضوع را ثابت می‌کند که برای فولادهای زنگ نزن تحت شرایط آزمایشگاهی و ترکیب آلیاژی گوناگون، شدت مهاجم بودن یون‌های هالید به ترتیب کلراید > برماید > یداید دسته‌بندی می‌شود. آزمایش‌های این گروه بر روی فولاد زنگ نزن ۹۰۴L در محلول برماید، نشان داد که پتانسیل حفره‌دار شدن با افزایش لگاریتمی غلظت برماید، به صورت خطی کاهش می‌یابد، ولی از سوی دیگر مستقل از pH محلول است.

جانیک زاکور [15] با انجام آزمایش‌هایی تأثیر متفاوت هالیدها بر روی جوانه‌زنی حفره‌های خوردگی در آهن را بررسی کرد. او پس از آماده‌سازی‌های اولیه، نمونه‌ها را به مدت ۲۴ ساعت در یک محلول بافر بورات پیش‌رویین کرد. سپس با استفاده از روش گالوانواستاتیک نتایج چشم‌گیری را در خصوص تأثیر هالیدها بر پتانسیل بحرانی حفره‌دار شدن به‌دست آورد. او چنین دریافت که برای یک غلظت ثابت از هالیدها، حفره‌دار شدن فولاد در محلول یداید نیازمند بالاترین پتانسیل آندی اعمالی است. پس از یداید، برماید قرار دارد و این کمیت برای محلول کلراید کم‌ترین مقدار است. افزون بر این، اندازه‌گیری او

نشان داد که کم‌ترین دوره‌ی زمانی برای جوانه‌زنی حفره در یک پتانسیل ثابت به‌وسیله‌ی یداید بر روی فولاد، بیش‌ترین مقدار نسبت به دیگر هالیدها است.

در این پژوهش سعی شده است تا با آماده کردن محیط کنترل‌شده و استاندارد، تأثیر غلظت‌های مختلف دو یون برماید و یداید بر روی خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ نزن مارتنزیتی ۴۰۳، بررسی شود. تعیین پتانسیل حفره‌دار شدن، جریان رویینگی، بررسی چگونگی شکل‌گیری، رشد و رویینگی حفرات ناپایدار از جمله پارامترهایی است که در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته‌اند. برای این منظور از دو روش آزمون خوردگی پتانسیودینامیک استاندارد سه الکترودی برای بررسی پتانسیل خوردگی حفره‌ای و پتانسیواستاتیک استاندارد سه الکترودی برای بررسی حفرات ناپایدار تشکیل شده، استفاده شده است.

مواد و روش تحقیق

آماده‌سازی نمونه در این پژوهش از فولاد زنگ نزن مارتنزیتی ٤٠٣ استفاده شد. جدول (۱) نتایج آزمون کوانتومتری این فولاد را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، درصد کم کرم و عدم حضور عناصر آلیاژی دیگر به مقدار زیاد، این فولاد را در زمره‌ی فولادهای زنگ نزن مارتنزیتی قرار می‌دهد.

برای انجام آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر (پتانسیودینامیک) جهت اندازه‌گیری پتانسیل حفره‌دار شدن، نمونه‌هایی مکعبی به ضلع ۱ سانتی‌متر و برای انجام آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل ثابت نمونه‌هایی به‌صورت مکعب مستطیل با ابعاد ۰/۵×۰/۵×۱ سانتی‌متر آماده‌سازی شد. جهت از بین بردن آثار عملیات از پیش انجام شده و تاریخچه‌ی احتمالی نمونه‌ها که باعث عدم تکرارپذیری و خطا در نتایج آزمایش‌های خوردگی می‌شود، نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی آنیل انحلالی قرار گرفتند. نمونه‌ها در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت آنیل و سپس در اتمسفر و دمای محیط سرد شدند. بعد از این مرحله، نمونه‌ها در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت بازپخت شده و در نهایت در دمای محیط آب‌دهی شدند.

به‌منظور کاهش احتمال وقوع خوردگی شیاری در فصل مشترک نمونه و رزین، نمونه‌ها پیش از مانت شدن، پولیش آینه‌ای شده و به مدت ۹۰۰ ثانیه در محلول ۰/۱ مولار سدیم سولفات در پتانسیل ۸۵۰ میلی‌ولت نسبت به الکترود مرجع کالومل اشباع، پیش‌رویین شدند. پیش از انجام هر آزمون خوردگی، الکترود کار که همان نمونه‌ی مانت شده است، تا سنباده‌ی ۱۲۰۰ تحت عملیات سنباده‌کاری تر قرار گرفته و سپس با آب مقطر شست‌وشو داده می‌شد. سپس توسط یک پیچ از پشت مانت و نیز یک سیم مسی اتصال الکتریکی نمونه‌ها برقرار شد.

آماده‌سازی محلول‌ها. برای انجام آزمون‌های پتانسیودینامیک در این پژوهش، از نمک‌های سدیم برماید و سدیم یداید با خلوص آزمایشگاهی استفاده شد. محلول‌هایی با غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۵ و ۱ مولار از این نمک‌ها تهیه و آزمون‌ها در این محلول‌ها انجام شد. هم‌چنین آزمون‌های پتانسیواستاتیک در محلول‌هایی با غلظت ۰/۵ مولار از این نمک‌ها و در پتانسیل ۵۰- mV/SCE انجام گرفت. لازم به ذکر است با توجه به نوع محلول مورد نیاز، برای هر سه آزمون، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول تازه تهیه و در یک بشر روباز قرار گرفته و آزمون‌های لازم در آن انجام گرفت.

جدول ۱ نتایج آزمون کوانتومتری فولاد مورد بحث (درصد وزنی)

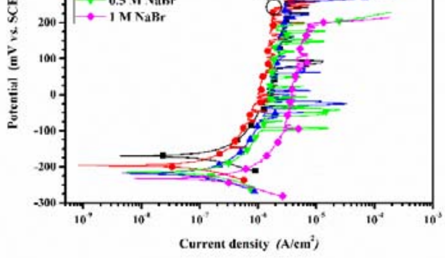
C	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	Mo	N	Co	V	P	S	دیگر	Fe
۰/۱٦٥	۱۱/٦٤	۱/۰۰	۰/۸۳	۰/۲۹	۰/۱٦	۰/۰٤	۰/۰٤	۰/۰٤	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۱	<۰/۰۱	پایه

آزمون‌های خوردگی. در همگی آزمایش‌های خوردگی انجام شده از دستگاه پتانسیواستات ACM Instrument استفاده شد. هم‌چنین، برای نمایش داده‌های حاصل از آزمون‌ها از یک رایانه‌ی متصل به دستگاه پتانسیواستات کمک گرفته شد. پیل الکتروشیمیایی مورد استفاده در این پژوهش، پیل سه الکترودی است. در این پیل از الکترود کالومل اشباع به‌عنوان الکترود مرجع و از یک صفحه پلاتینی به مساحت ۲ سانتی‌متر مربع به‌عنوان الکترود کمکی استفاده شد. تمامی پتانسیل‌های گزارش شده از الکترود کار در نتایج، نسبت به الکترود کالومل اشباع است. در این تحقیق دو نوع آزمون الکتروشیمی شامل آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر و ثابت انجام گرفته شده است. در آزمون‌های پتانسیودینامیک، ابتدا الکترود به مدت ۳٦٠٠ ثانیه درون محلول قرار گرفته و پتانسیل مدار باز نمونه تا پایدار شدن پتانسیل خوردگی، اندازه گیری می‌شود. سپس الکترود از پتانسیل ۵٠ میلی-ولت منطقه‌ی کاتدی با نرخ روبش ۳٠ میلی‌ولت بر ثانیه پلاریزه می‌شود تا هنگامی که افزایش شدید و برگشت-ناپذیر شدت جریان در منطقه‌ی آندی پلاریزاسیون مشاهده گردد. پتانسیل متناظر با آغاز افزایش شدید جریان به عنوان پتانسیل حفره‌دار در نظر گرفته شد. بدین صورت می‌توان با مقایسه‌ی پتاسیل حفره‌دار شدن فولاد در محلول حاوی یون برماید و یداید، تأثیر مخرب بودن هر یک را سنجید. آزمون پتانسیواستاتیک نیز به منظور بررسی تأثیر هر کدام از یون‌ها بر وقوع حفره‌های ناپایدار به‌کار گرفته شد. به این صورت که پیش از انجام هر آزمون، ٦٠٠ ثانیه زمان برای پایدار شدن پتانسیل خوردگی به نمونه داده شد و سپس در پتانسیل ۵٠- میلی‌ولت نسبت به الکترود مرجع کالومل، جریان الکترود کاری به مدت ۹٠٠ ثانیه و با سرعت داده برداری ٤٠ داده بر ثانیه ثبت گردید. همچنین جهت رسیدن به شرایط آماری مورد قبول و نیز کاهش خطا، برای هر آزمون پتانسیودینامیک و پتانسیواستاتیک ۳ بار تکرار انجام پذیرفت.

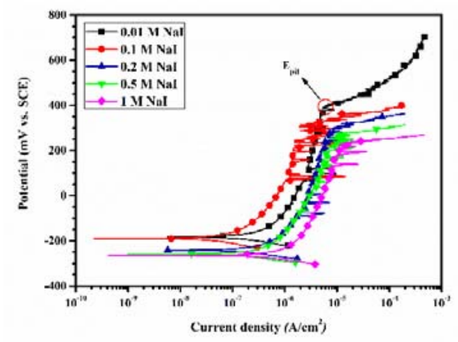
نتایج و بحث

آزمون‌های پتانسیودینامیک. در این بخش، نتایج آزمون‌های انجام‌شده جهت بررسی تأثیر یون برماید و یداید آورده شده است. نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌ی فولادی در پنج غلظت مختلف از یون برماید در دمای اتاق در شکل (۱) نشان داده شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، محدوده‌ی تغییر ناگهانی شیب یا شکست شدت جریان به عنوان پتانسیل حفره‌دار شدن در نظر گرفته شده است؛ به این معنا که بالاتر از آن هیچ‌یک از حفره‌ها دوباره رویین نشده و حفره‌های پایدار جایگزین حفره‌های ناپایدار می‌گردند. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت یون برماید، پتانسیل خوردگی تقریبا ثابت بوده و از طرفی پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد کاهش می‌یابد. حفرات ناپایداری که در پتانسیل‌های کم‌تر از پتانسیل حفره‌دار شدن تشکیل شده و مجددا رویین می‌شوند نیز به صورت نوسان‌هایی در شدت جریان خوردگی قبل از تشکیل حفره‌ی پایدار قابل مشاهده‌اند.

شکل (۲) نمودارهای پلاریزا سیون پتانـسیودینامیک را برای پنج غلظت مشـــخص از یون یداید در محلول سدیم یداید نمایش می‌دهد. پتانـسیل حفره‌دار شدن در حضور یون یداید برای محلول ٠/٠۱ مولار سدیم یداید به عنوان نمونه علامت‌گذاری شده است. افزایش غلظت یون یداید نیز ســـبب کاهش پتانســـیل حفره‌دار شـــدن می‌شود. در این نمودار نیز شکل‌گیری حفرات ناپایدار و رویین شدن مجددشان قابل مشاهده است.



شکل ۱ نمایش آزمون پلاریزاسیون برای ۵ غلظت مختلف NaBr

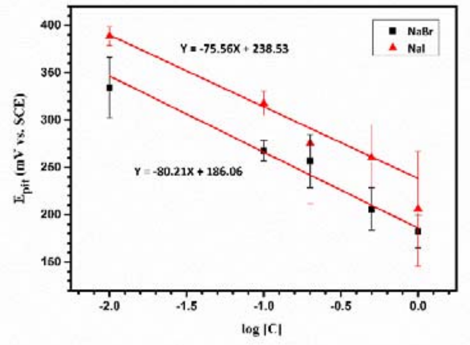


شکل ۲ نمایش آزمون پلاریزاسیون برای ۵ غلظت مختلف NaI

به‌طورکلی حفره‌دار شدن پدیده‌ای آماری و احتمالی است؛ به گونه‌ای که شرایط متفاوت سنباده‌زنی و نیز مورفولوژی سطح، می‌تواند بر روی پتانسیل حرفه‌دار شدن اثر بگذارد. بنابراین اتکای به یک آزمون در بحث پتانسیل حفره‌دار شدن می‌تواند خطا ایجاد کند [16،17]. به همین دلیل در این تحقیق، برای هر غلظت یون مخرب سه آزمون انجام گرفته و میانگین آن به عنوان پتانسیل حفره‌دار شدن در آن غلظت گزارش شده است. مقادیر این میانگین به همراه بازه‌ی خطا، در غلظت‌های مختلف یون مخرب در شکل (۳) نشان داده شده است. از این نمودار چنین برمی‌آید که پتانسیل حفره‌دار شدن با لگاریتم غلظت یون مخرب رابطه‌ای خطی دارد؛ چنان‌که دیگر پژوهشگران نیز چنین رفتاری را گزارش کرده‌اند [18، 12، 9]. در مقالات گزارش شده است که پتانسیل حفره‌دار شدن به‌صورت زیر با غلظت یون‌های مهاجم رابطه دارد:

$$E_p = A - B \log C_x \quad (1)$$

در این معادله A و B اعداد ثابت، Ep پتانسیل حفره‌دار شدن و Cx غلظت آنیون‌های مهاجم است. همچنین گزارش شده که ثابت B در محدوده‌ی ۱۰۰–۵۰ mV/SCE قرار دارد [19] و همان‌گونه که در نمودار نشان داده شده، در این پژوهش ثابت B برای محلول‌های یداید و برماید به ترتیب ۷۵/۵۶ mV/SCE و ۸۰/۲۱ mV/SCE محاسبه شده است. ثابت A نیز برای محلول حاوی یداید ۲۳۸/۵۳ mV/SCE و برای محلول برماید ۱۸۶/۰۶ mV/SCE به‌دست آمده است.



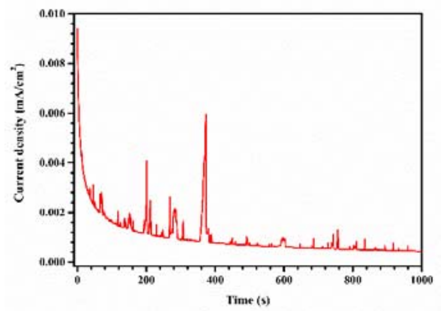
شکل ۳ پتانسیل حفره‌دار شدن برای ۵ غلظت مختلف از دو محلول NaBr و NaI و برازش خطی آن‌ها

با توجه به بیش‌تر بودن پارامتر B یا همان شیب نمودار برماید، نسبت به یداید و نیز کم‌تر بودن ثابت A در برماید، که همان عرض از مبدأ است؛ می‌توان نتیجه گرفت که در یک غلظت ثابت، تأثیر یون برماید بر کاهش پتانسیل خوردگی حفره‌ای فولاد، به مراتب بیش‌تر از یداید است. این بدین معناست که یون برماید نسبت به یون یداید مخرب‌تر بوده و کاهش پتانسیل حفره‌دار شدن در آن با افزایش غلظت یون با شیب بیش‌تری انجام می‌پذیرد.

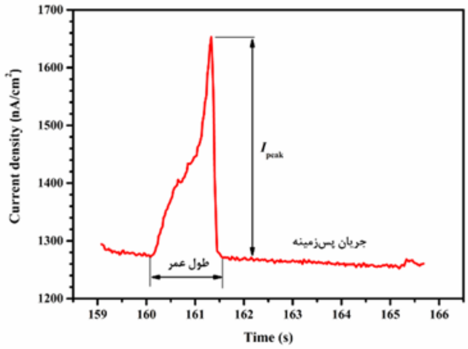
آزمون‌های پتانسیواستاتیک. همان‌گونه که پیش‌تر گفته شد؛ خوردگی حفره‌ای دربرگیرنده‌ی دو مرحله‌ی جوانه‌زنی و رشد حفره است. از این‌رو برای بررسی تأثیر یون‌های برماید و یداید بر خوردگی حفره‌ای نیاز است تا رفتار این دو یون در هر مرحله بررسی شود. مرحله‌ی جوانه‌زنی را می‌توان متناظر با تعداد حفره‌های ناپایدار تشکیل شده در نظر گرفت؛ چرا که تعداد حفره‌ی بیش‌تر حاکی از جوانه‌زنی حفره‌ی بیش‌تر خواهد بود. هم‌چنین مرحله‌ی رشد را می‌توان با عمر حفره و شدت جریان‌های بیشینه برای هر حفره‌ی ناپایدار متناظر دانست. بنابراین نمودارهای فرکانس وقوع حفرات ناپایدار که در ادامه خواهد آمد؛ رفتار یون‌ها در مرحله‌ی جوانه‌زنی را مقایسه می‌کنند. به علاوه نمودارهایی که به بررسی آماری رفتار حفره‌های ناپایدار می‌پردازد، عملکرد یون‌ها را در مرحله‌ی رشد و گسترش حفره بررسی می‌کند.

شکل (٤) یک نمونه از آزمون‌های پتانسیوا ستاتیک را در پتانســـیل ۵۰- mV/SCE برای محلول ۰/۵ مولار برماید نشـان می‌دهد. نوسـان‌های جریانی که در نمودار مشاهده می شود نشان‌دهنده‌ی جوانه‌زنی حفره، رشد و رویین شدن دوباره‌ی آن است [11، 20-22]. به‌طوری که افزایش جریان بیانگر آغاز رشـــد حفره و کاهش آن نیز نشانگر رویین شدن مجدد آن است. مشاهده می‌شود که از جریان زمینه با گذشت زمان به صورت نمایی کاسته شده و بعد از مدتی تقریبا به یک مقدار ثابت می‌رسد.

شکل (۵) به صورت شماتیک، یکی از این حفرات ناپایدار را به صورت مشخص نشان می‌دهد. برای یک حفره‌ی ناپایدار می‌توان پارامترهای مختلفی تعریف کرد. از میان این پارامترها طول عمر، جریان بیشینه و جریان پس‌زمینه در شکل نشان داده شده است. برای نشان دادن فرکانس وقوع حفرات ناپایدار از عامل λ استفاده شده است. λ برابر است با تعداد حفره‌ی ناپایدار تشکیل شده در هر ۱۰۰ ثانیه در واحد سطح. مساحت سطح نمونه در این آزمون ۰/۲۵ سانتیمتر مربع بوده است. ۸ بازه‌ی زمانی ۱۰۰ ثانیه‌ای در آزمون پتانسیواستاتیک برای محاسبه‌ی λ در نظر گرفته شده است. برای هر محلول برماید و یداید، این آزمون ۳ مرتبه تکرار شده است. هم‌چنین ذکر این نکته ضروری است که با توجه به مقدار نویزهای الکتریکی، نوسان جریان‌های بزرگ‌تر از ۵ نانومتر، به‌عنوان حفره و مقادیر کم‌تر از آن به‌عنوان نویز در نظر گرفته شده‌اند.

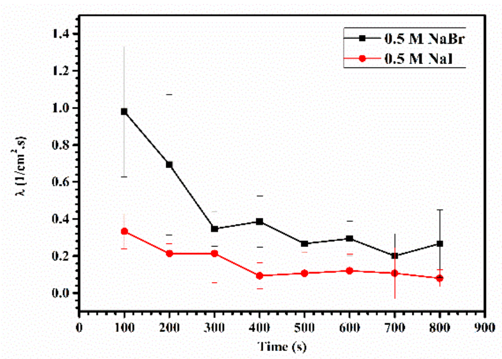


شکل ٤ نمونه‌ای از یک آزمون پتانسیواستاتیک در پتانسیل ثابت ۵۰- mV/SCE و حفره‌های ناپایدار تشکیل شده در محلول ۰/۵ مولار NaBr



شکل ۵ نمایش شماتیک یک حفره و کمیت‌های مربوط به آن

شکل (٦) نشان‌دهنده‌ی رابطه‌ی λ برحسب زمان است. هر نقطه بر روی نمودار، میانگین تعداد حفرات ایجاد شده در واحد سطح، در بازه ۱۰۰ ثانیه‌ی مورد نظر است و بازه‌ی خطا در آن نیز مشخص گردیده است. مشاهده می‌شـــود که برای هر دو محلول ابتدا این دو نمودار روندی نزولی دارد، چرا که تعداد مکان های مرجح جوانه‌زنی حفره، بر روی ســـطح نمونه کاهش می یابد [11]. همان‌گونه که در شـکل (٤) نیز مشـاهده شـد، در ۱۰۰ ثانیه‌ی نخســـت آز مایش، به دلیل بالا بودن شـــدت جریان رویینگی، نوســـان‌های جریانی آشـــکار نمی‌شـوند. از این رو حفرات قابل مشــاهده در این بازه کم و در نتیجه λ کم خواهد بود. بنابراین ۵۰ ثانیه‌ی نخست هر آزمون حذف شده و از ثانیه‌ی ۵۰ به بعد، ۸ بازه‌ی ۱۰۰ ثانیه‌ای انتخاب شد تا نتایج آزمون به واقعیت نزدیک‌تر باشد.



شکل ٦ فرکانس وقوع حفره‌های ناپایدار در پتانسیل ثابت ۵۰- mV/SCE

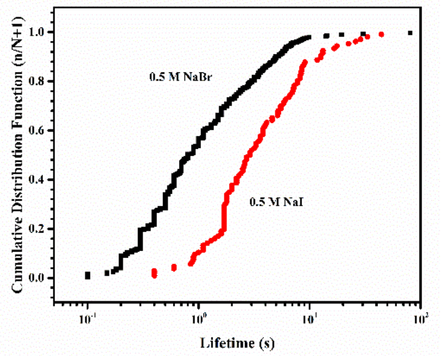
برای محلول برماید، λ همواره بیش‌تر از محلول یداید است. به عبارتی در محلول سدیم برماید تعداد حفره‌ی بیش‌تری نسبت به محلول سدیم یداید جوانه‌زنی کرده‌اند. همان‌گونه که گفته شد در خوردگی حفره‌ای دو مرحله‌ی جوانه‌زنی حفره و رشد آن مؤثرند. بنابراین با توجه به نتایج به‌دست آمده چون فرکانس وقوع حفرات در محلول سدیم برماید بیش‌تر است؛ یون برماید تأثیر مخرب‌تری در مرحله‌ی جوانه‌زنی دارد. دلیل بالا بودن فرکانس وقوع در محلول حاوی برماید را می‌توان چنین تشریح کرد که چون شعاع یونی برماید از شعاع یونی یداید کوچک‌تر است؛ می‌تواند تأثیر قابل توجه‌تری در جوانه‌زنی داشته باشد؛ چرا که در مرحله‌ی جوانه‌زنی هر نوع ناپیوستگی روی لایه‌ی رویین عامل آغاز جوانه‌زنی است و طبیعتا هرچه شعاع یونی یون مخرب کوچک‌تر باشد، احتمال نفوذ آن به درون لایه‌ی رویین و تخریب این لایه بیش‌تر خواهد بود [23].

اما از سویی با بررسی آماری رفتار حفره‌های ناپایدار مشاهده می‌شود که رفتار یون‌های برماید و یداید در مرحله‌ی رشد و گسترش حفره متفاوت با حالت جوانه-زنی آن است. شکل (۷) توزیع تجمعی احتمالی را برای طول عمر حفرات ناپایدار روی فولاد زنگ نزن مارتنزیتی ۴۰۳ نشان می‌دهد. این حفرات در دو محلول سدیم برماید و سدیم یداید تشکیل شده‌اند. غلظت محلول‌ها ۰/۵ مولار و پتانسیل ثابت اعمالی برابر با ۵۰- mV/SCE است. در این شکل محور افقی، زمان و محور عمود، تابع احتمالی است که به شکل زیر تعریف می‌شود؛ که در آن N تعداد آزمایش‌ها و n شماره‌ی آزمایش است.

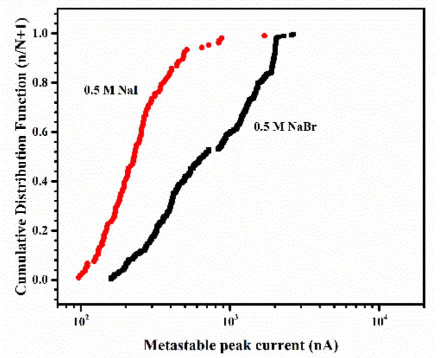
$$P(t) = \frac{n}{N+1} \qquad (۲)$$

برای مقایسه‌ی عمر حفره‌های تشکیل شده بر روی نمونه با محلول‌های متفاوت، می‌توان مقدار میانه‌ی توزیع احتمال عمر حفرات، یعنی P(t) = ۰/۵ را در نظر گرفت. همان‌گونه که در شکل نیز مشاهده می‌شود؛ عمر حفرات ناپایدار برای محلول حاوی یداید بیش‌تر از محلول حاوی برماید است. به بیان دیگر حفرات ناپایدار تشکیل شده در محلول حاوی برماید، به طور متوسط ۰/۸ ثانیه پایدار هستند؛ در حالی که در محلول یداید این مدت زمان تقریبا ۳ برابر است.

شکل (۸) توزیع تجمعی بیشینه جریان حفرات ناپایدار (IPeak) را در دو محلول با غلظت یکسان ۰/۵ مولار به تصویر کشیده است. بیشینه‌ی جریان هر حفره یا همان IPeak نیز به صورت نمادین در شکل (۵) نمایش داده شده و عبارت است از اختلاف بیشینه جریان هر حفره و جریان زمینه (Baseline) که همان جریان رویینگی نیز نامیده می‌شود. این شکل نشان می‌دهد که حفرات ناپایداری که در محیط حاوی NaI شکل گرفته‌اند دارای بیشینه جریان به مراتب بیشتری نسبت به محیط NaBr هستند. به بیان دقیق‌تر و به طور متوسط بیشینه جریان این حفرات در محیط حاوی یداید حدود ۴۵۰ nA کم‌تر از محیط حاوی برماید است.



شکل ۷ توزیع تجمعی طول عمر حفرات ناپایدار در پتانسیل ثابت ۵۰- mV/SCE



شکل ۸ توزیع تجمعی جریان بیشینه‌ی حفرات ناپایدار در پتانسیل ثابت ۵۰- mV/SCE

با داشتن جریان هر حفره که از روی آزمون پتانسیواستاتیک به دست می‌آید و با استفاده از قانون فارادی می‌توان شعاع حفره را در هنگام رشد آن محاسبه کرد. به عبارتی با انتگرال گرفتن از منحنی شدت‌جریان–زمان می‌توان بار حل شده به ازای هر نوسان جریان (حفره‌ی ناپایدار) را محاسبه کرد. با قرار دادن مقدار این انتگرال در رابطه‌ی (٤) که مستخرج از قانون فارادی است. شعاع هر حفره در انتهای طول عمر آن به دست خواهد آمد. در این پژوهش هر حفره‌ی ناپایدار به شکل یک نیم‌کره فرض شده است و در نتیجه به‌جای جرم موجود در قانون فارادی، حاصل‌ضرب چگالی در حجم نیمکره قرار داده شده است.

$$a = \left(\frac{3ZA\int idt}{2\pi nF\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \qquad (۳)$$

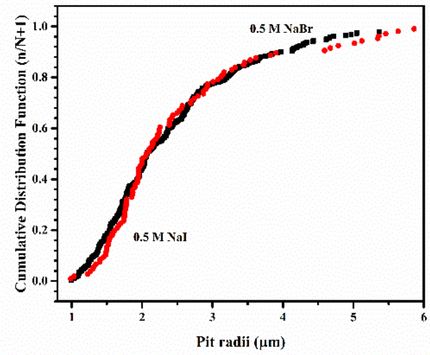
در رابطه‌ی (۳)، Z، جرم مولی فولاد ٤٠۳ (٥٥/٤ g/mol)؛ A، مساحت سطح الکترود کار در آزمون‌های پتانسیواستاتیک ($۰/۲۵\ cm^2$)؛ i، شدت جریان؛ t، زمان؛ n، میانگین حالت اکسیداسیون فولاد ٤٠۳ با فرض انحلال ۱۲٪ کرم سه ظرفیتی و ۸۸٪ انحلال آهن دوظرفیتی (۲/۱۲)؛ F، ثابت فارادی (٩٦٤٨٥ کولمب بر مول) و ρ، چگالب فولاد ٤٠۳ (۷/۸ گرم بر سانتیمتر مکعب) است.

با توجه به کارهای تحقیقاتی انجام گرفته شعاعی که از قانون فارادی محاسبه می‌شود با شعاع حفره‌ی به وجود آمده در طی آزمایش تفاوت چندانی ندارد. نشان داده شده است که تنها ۵ درصد میان شعاع حفرات ناپایدار به‌دست آمده از تصاویر میکروسکوپی با شعاع محاسبه شده اختلاف وجود دارد [11]. از همین رو، فرض نیم‌کره بودن حفرات می‌تواند فرض قابل قبولی باشد.

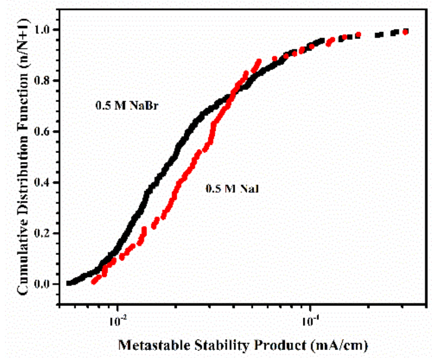
شکل (۹) توزیع تجمعی احتمالی شعاع حفره‌های ناپایدار تشکیل شده روی فولاد را برای هر دو محلول نشان می‌دهد. شعاع حفره‌های ناپایدار تشکیل شده برای محلول حاوی یون یداید بین ۱ تا ٦ میکرومتر متغیر است که مقدار میانه‌ی تقریبی ۲ میکرومتر است. شعاع حفره‌ها در محلول برماید نیز حدودا هم‌اندازه‌ی محلول یداید و دارای مقدار میانه‌ای برابر با آن ا ست. برابری این مقادیر نشان می‌دهد که شعاع و مساحت ظاهری حفره‌های ناپایدار تشکیل شده بر روی سطح نمونه برای هر دو یون ا ستفاده شده در این کار تقریبا یکسان بوده و با هم برابر است.

گالول براساس پژوهش‌های خود، معیاری را برای تعیین احتمال پایدار شدن یک حفره‌ی ناپایدار ارائه کرده است. او کمیتی به نام ضریب پایداری معرفی کرد که برابر با حاصل‌ضرب عمق حفره (a) در شدت جریان حفره (i) است. اگر برای یک حفره‌ی ناپایدار مقدار ضریب پایداری از یک مقدار بحرانی بیش‌تر شود، حفره‌ی ناپایدار با تبدیل شدن به حفره‌ی پایدار به رشد خود ادامه می‌دهد؛ اما اگر این ضریب به مقدار بحرانی نرسد، حفره باز رویین شده و از بین می‌رود [25، 24، 12].

در شکل (۱۰) توزیع تجمعی ضریب پایداری حفره‌ها نمایش داده شده که می‌توان از آن به‌عنوان معیاری برای ارزیابی حساسیت به تشکیل حفره‌ی پایدار استفاده کرد.



شکل ۹ توزیع تجمعی شعاع حفرات ناپایدار در پتانسیل ثابت ۵۰- mV/SCE



شکل ۱۰ توزیع تجمعی ضریب پایداری حفرات ناپایدار در پتانسیل ثابت ۵۰- mV/SCE

برای محا سبه‌ی ضریب پایداری، دو پارامتر شدت جریان هر حفره و شعاع هر حفره در یک‌دیگر ضرب شده و از آن‌جایی که شدت جریان برای هر حفره در مدت زمان ر شد آن حفره تقریبا ثابت ا ست، می‌توان شدت جریان حفره را پیش از زمان از بین رفتن آن برای این منظور در نظر گرفت [26، 11]. همان‌گونه که در شکل (۱۰) مشاهده می شود، می‌توان این‌طور گفت که هر دو نمودار با یک‌دیگر هم‌پوشانی نزدیکی دارند. برای مقایسه‌ی هر دو نمودار، مقدار میانه‌ی توزیع تجمعی در نظر گرفته می‌شود. این مقدار میانه برای برماید تقریبا ۰/۰۱۸ میلی آمپر بر سانتیمتر و برای یداید ۰/۰۲٤ میلی آمپر بر سانتیمتر است.

بنابراین با بررسی طول عمر، بیشینه جریان، شعاع و ضریب پایداری حفرات ناپایدار مشاهده می‌شود که تأثیر یون‌های برماید و یداید در مرحله‌ی رشد و گسترش حفره اندکی با هم متفاوت است. مشاهده شد که این کمیت‌ها نوعا در محلول حاوی یون یداید نسبت به محلول حاوی یون برماید بزرگ‌تر هستند. این بدین معنی است که یداید دارای تأثیر مخرب‌تری در مرحله‌ی رشد حفرات است. دلیل این پدیده می‌تواند به درجه‌ی تفکیک‌پذیری یون‌های برماید و یداید مرتبط باشد. همان‌گونه که می‌دانیم در خوردگی حفره‌ای آنیون‌های مخرب محلول برای ایجاد خنثایی محلول حفره، وارد حفره می‌شوند. ورود این آنیون‌ها در حفره باعث می‌شوند پروتون‌های تولیدی در اثر واکنش آندی و هیدرولیز آب تغییری نکرده و مصرف نشوند. از این رو غلظت H^+ در محلول حفره رفته‌رفته افزایش می‌یابد و با کاهش pH واکنش‌های خوردگی تسریع می‌گردد. اکنون می‌توان چنین گفت که هر چه تمایل ترکیب شدن میان آنیون مخرب و H^+ کم‌تر باشد، واکنش‌های خوردگی شدیدتر و در نتیجه رشد و گسترش حفره بیش‌تر خواهد بود [9]. اسیدیته‌ی هیدروبرمیک اسید و هیدرویدیک اسید به‌ترتیب برابر با ۹- و ۱۰- است [27].

$$HBr \rightarrow H^+ + Br^- \quad K_a = 10^9 \qquad (٤)$$

$$K_a = 10^{10} \quad HI \rightarrow H^+ + I^- \qquad (٥)$$

این بدان معنا ست که تفکیک‌پذیری هیدروبرمیک ا سید در محلول آبی کم‌تر از هیدرویدیک ا سید ا ست. از این رو غلظت H^+ مصرف نشده، در محلول حاوی یون یداید نسبت به محلول حاوی یون برماید بیش‌تر خواهد بود. در نتیجه رفتار مخرب یون یداید در مرحله‌ی ر شد و گسترش حفره‌ی ناپایدار بیش‌تر از یون برماید است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش با انجام آزمون‌های پتانسیودینامیک و پتانسیواستاتیک، سعی شد تا تأثیر یون‌های برماید و یداید بر خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی ٤۰۳ بررسی گردد. از این رو پس از انجام آزمون‌ها، تحلیل نمودارها و بررسی چگونگی جوانه‌زنی و رشد حفرات ناپایدار در دو محلول جداگانه‌ی حاوی یون‌های برماید و یداید، نتایج زیر به‌دست آمد:

با در دست داشتن نمودارهای E - Log i به‌دست آمده از آزمون‌های پتانسیودینامیک می‌توان چنین نتیجه گرفت که با افزایش غلظت یون هالید، پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد کاهش می‌یابد. این کاهش پتانسیل با غلظت یون مخرب رابطه‌ی خطی دارد. از سوی دیگر تأثیر مخرب یون برماید بیش‌تر از یون یداید است به گونه‌ای که در غلظت‌های یکسان از دو یون، برماید دارای پتانسیل حفره‌دار شدن کم‌تری دارد. هم‌چنین شیب خط پتانسیل حفره‌دار شدن برحسب افزایش غلظت یون مخرب، برای یون برماید بیش‌تر از یداید به‌دست آمد.

با بررسی‌های انجام گرفته بر روی فرکانس وقوع حفرات ناپایدار در دو محلول حاوی یون‌های برماید و یداید این نتیجه حاصل شد که تعداد حفره‌های تشکیل شده روی فولاد، در محلول حاوی برماید بیش‌تر از یداید است. این رفتار، تأثیر مخرب‌تر یون برماید را نسبت به یون یداید در مرحله‌ی جوانه‌زنی حفرات ناپایدار نشان می‌دهد.

بررسی‌های آماری در دو محلول حاوی برماید و یداید، نشان می‌دهد که شعاع حفرات ناپایدار در هر دو محلول NaI و NaBr باهم برابر است؛ حال آن‌که بیشینه جریان حفرات در محلول NaBr بیشتر از محلول NaI است. ضریب پایداری حفره در محلول حاوی یون یداید، اندکی بیش‌تر از محلول حاوی یون برماید است. هم‌چنین عمر حفرات ناپایدار در حضور یون یداید تقریبا سه برابر عمر حفرات در حضور یون برماید است. از طرفی مشاهده که ضریب پایداری حفرات ناپایدار در محیط NaI کمی بیش‌تر از محیط NaBr است . این بیش‌تر بودن بیانگر تأثیر مخرب‌تر یداید در مرحله‌ی رشد و گسترش حفره است؛ چرا که اسید این یون دارای درجه‌ی تفکیک‌پذیری بیش‌تری نسبت به اسید یون برماید است و در نتیجه مقدار پروتون کم‌تری را در محلول حفره نسبت به برماید مصرف می‌کند.

مراجع

1. Sedriks, A.J., "Corrosion of Stainless Steels", Second edition, Wiley-Interscience, New York (1996).
2. Davis J., "ASM Specialty Handbook", Materials Park, OH: ASM International, (2001).
3. Metals A.S.f., Davis J.R., "ASM Handbook, Vol. 1: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys", ASM International (2008).
4. Stewart J., Williams D.E., "The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel: on the role and importance of sulphide inclusions", *Corrosion Science*, Vol. 33, No. 3, pp. 457–474, (1992).
5. Williams D.E., Kilburn M.R., Cliff J., Waterhouse G.I.N., "Composition changes around sulphide inclusions in stainless steels, and implications for the initiation of pitting corrosion", *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 11, pp. 3702–3716, (2010).
6. Williams D.E., Stewart J., Balkwill P.H., "The nucleation, growth and stability of micropits in stainless steel", *Corrosion Science*, Vol. 36, No. 7, pp. 1213–1235, (1994).
7. Paroni A.S.M., Alonso-Falleiros N., Magnabosco R., "Sensitization and Pitting Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steel Aged at 800°C", *Corrosion*, Vol. 62, No. 11, pp. 1039–1046, (2006).
8. Burstein G.T., Vines S.P., "Repetitive Nucleation of Corrosion Pits on Stainless Steel and the Effects of Surface Roughness", *Journal of The Electrochemical Society,* Vol. 148, No. 12, p. B504, (2001).
9. Alvarez, M. G., and J. R. Galvele. "Pitting corrosion – Shreir's Corrosion", Elsevier, (2010).
10. Frankel G.S., "Pitting Corrosion of Metals", *Journal of The Electrochemical Society,* Vol. 145, No. 6, p. 2186, (1998).
11. Pistorius P.C., Burstein G.T., "Metastable Pitting Corrosion of Stainless Steel and the Transition to Stability", *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 341, No. 1662, pp. 531–559, (1992).
12. Galvele J.R., "Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals", *Journal of The Electrochemical Society,* Vol. 123, No. 4, p. 464, (1976).
13. Kaneko M., Isaacs H.S., "Effects of molybdenum on the pitting of ferritic- and austenitic-stainless steels

in bromide and chloride solutions". *Corrosion Science*, Vol. 44, No. 8, pp. 1825–1834, (2002).

14. Abd El Meguid E.A., Mahmoud N.A., "Inhibition of Bromide-Pitting Corrosion of Type 904L Stainless Steel", *Corrosion*, Vol. 59, No. 2, pp. 104–111, (2003).
15. Janik-Czachor M., "Effect of halide ions on the nucleation of corrosion pits in iron", *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 30, No. 4, pp. 255–257, (1979).
16. Shibata T., "1996 W.R. Whitney Award Lecture: Statistical and Stochastic Approaches to Localized Corrosion", *Corrosion*, Vol. 52, No. 11, pp. 813–830, (1996).
17. Williams D.E., "Stochastic Models of Pitting Corrosion of Stainless Steels", *Journal of The Electrochemical Society,* Vol. 132, No. 8, pp. 1796, (1985).
18. Galvele J.R., de De Micheli S.M., "Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys", *Corrosion Science*, Vol. 10, No. 11, pp. 795–807, (1970).
19. Newman R.C., Ajjawi M.A.A., Ezuber H., Turgoose S., "An experimental confirmation of the pitting potential model of galvele", *Corrosion Science*, Vol. 28, No. 5, pp. 471–477, (1988).
20. Frankel G.S., Stockert L., Hunkeler F., Boehni H., "Metastable Pitting of Stainless Steel", *Corrosion*, Vol. 43, No. 7, pp. 429–436, (1987).
21. Moayed M.H., Newman R.C., "Evolution of current transients and morphology of metastable and stable pitting on stainless steel near the critical pitting temperature", *Corrosion Science*, Vol. 48, No. 4, pp. 1004–1018, (2006).
22. Pistorius P.C., Burstein G.T., "Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel", *Corrosion Science*, Vol. 36, No. 3, pp. 525–538, (1994).
23. McCafferty E., "Introduction to Corrosion Science", Springer Science & Business Media, (2010).
24. Galvele J., "Transport processes in passivity breakdown—II. Full hydrolysis of the metal ions", *Corrosion Science*, Vol. 21, No. 8, pp. 551–579, (1981).
25. Gravano S.M., Galvele J.R., "Transport processes in passivity breakdown—III. Full hydrolysis plus ion migration plus buffers", *Corrosion Science*, Vol. 24, No. 6, pp. 517–534, (1984).
26. Moayed M.H., Newman R.C., "The Relationship Between Pit Chemistry and Pit Geometry Near the Critical Pitting Temperature", *Journal of The Electrochemical Society,* Vol. 153, No. 8, p. B330, (2006).
27. Bell, R.P., "The Proton in Chemistry", Springer Science & Business Media (2013)